

⑤

Int. Cl. 2:

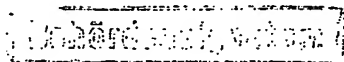
C 07 C 175/00

C 07 D 321/00

A 61 K 7/46

⑱ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 24 55 761 A1

⑪

# Offenlegungsschrift 24 55 761

⑫

Aktenzeichen: P 24 55 761.7

⑬

Anmeldetag: 26. 11. 74

⑭

Offenlegungstag: 10. 6. 76

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

㉔

Bezeichnung: Riechstoffe

㉖

Anmelder: Haarmann & Reimer GmbH, 3450 Holzminden

㉗

Erfinder: Blume, Götz, Dr.; Hopp, Rudolf, Dr.; 3450 Holzminden;  
Sturm, Wolfgang, Dr., 3454 Bevern

DT 24 55 761 A1

B/Schä

Riechstoffe

Die Erfindung betrifft die Verwendung von hydrierten Methyljononen und deren Derivaten als Riechstoffe, ein neues Verfahren zu ihrer Herstellung und neue hydrierte Methyljonon-Derivate.

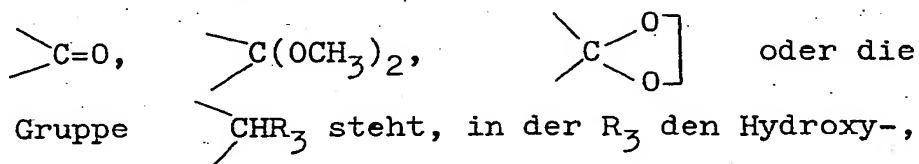
Es wurde gefunden, daß Verbindungen der allgemeinen Formel



in welcher

$R_1$  und  $R_2$  verschieden sind und Wasserstoff oder den Methylrest bedeuten und

X für die Gruppen



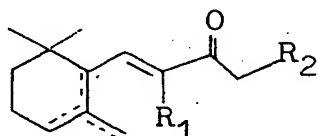
HR 57

603824/1056

-2.

Methoxy-, Äthoxy-, n-Propoxy-, Allyloxy-, den Formiat-, Acetat- oder Propionat-Rest bedeutet, als Riechstoffe zur Herstellung von Parfümkompositionen und parfümierten Produkten verwendbar sind.

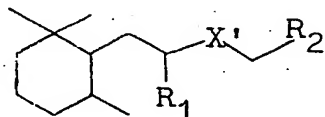
Die Erfindung betrifft weiterhin ein neues Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Methyljonone der allgemeinen Formel



(II)

in der  $R_1$  und  $R_2$  die unter Formel I angegebene Bedeutung haben und die gestrichelten Linien eine endo- oder exocyclische Doppelbindung bedeuten, mit Wasserstoff in Gegenwart von Raney-Nickel und Kupferchromit zu den entsprechenden gesättigten Alkoholen hydriert und diese Alkohole gegebenenfalls mit einem Alkylierungsmittel alkyliert oder mit einem Acylierungsmittel acyliert oder zur Carbonylverbindung oxydiert und diese Carbonylverbindung gegebenenfalls mit einem Ketalisierungsmittel ketalisiert.

Die Erfindung betrifft ferner neue Verbindungen der allgemeinen Formel



(III)

• 3 •

in der  $R_1$  und  $R_2$  die unter Formel I oben angegebene Bedeutung haben und  $X'$  für die Gruppen  $\text{>C}(\text{OCH}_3)_2$ ,  $\text{>C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{array}$  oder die

Gruppe  $\text{>CHR}_3'$  steht, in der  $R_3'$  den Methoxy-, Äthoxy-, n-Propoxy-, Allyloxy-, den Formiat-, Acetat- oder Propionatrest bedeutet.

Iso-Tetrahydromethyljonol und iso-Tetrahydromethyljonon sind aus J. Org. Chem. 27, 2934 (1962), n-Tetrahydromethyljonol und n-Tetrahydromethyljonon aus Helv. Chim. Acta 26, 2151 (1943) bekannt. Die Tetrahydromethyljonole wurden aus den entsprechenden Methyljononen durch katalytische Hydrierung mit Platindioxyd in Eisessig hergestellt. Es wurde auch versucht, das Platindioxyd durch Raney-Nickel zu ersetzen; bei der Hydrierung der Methyljonone in Gegenwart von Raney-Nickel wurden jedoch nur 12 % der theoretisch möglichen Menge an Wasserstoff aufgenommen (siehe Helv. Chim. Acta 26, 2161 (1943)). Die Tetrahydromethyljonone wurden durch Chromsäureoxydation der entsprechenden Alkohole gewonnen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß sich die Verbindungen der Formel I leicht und in hoher Ausbeute aus den Verbindungen der Formel II herstellen lassen, wenn man die Hydrierung nicht in Gegenwart von Raney-Nickel allein sondern in Gegenwart von Raney-Nickel und Kupferchromit vornimmt. Überraschenderweise verläuft die Hydrierung in Gegenwart dieser beiden Katalysatoren in fast quantitativer Ausbeute.

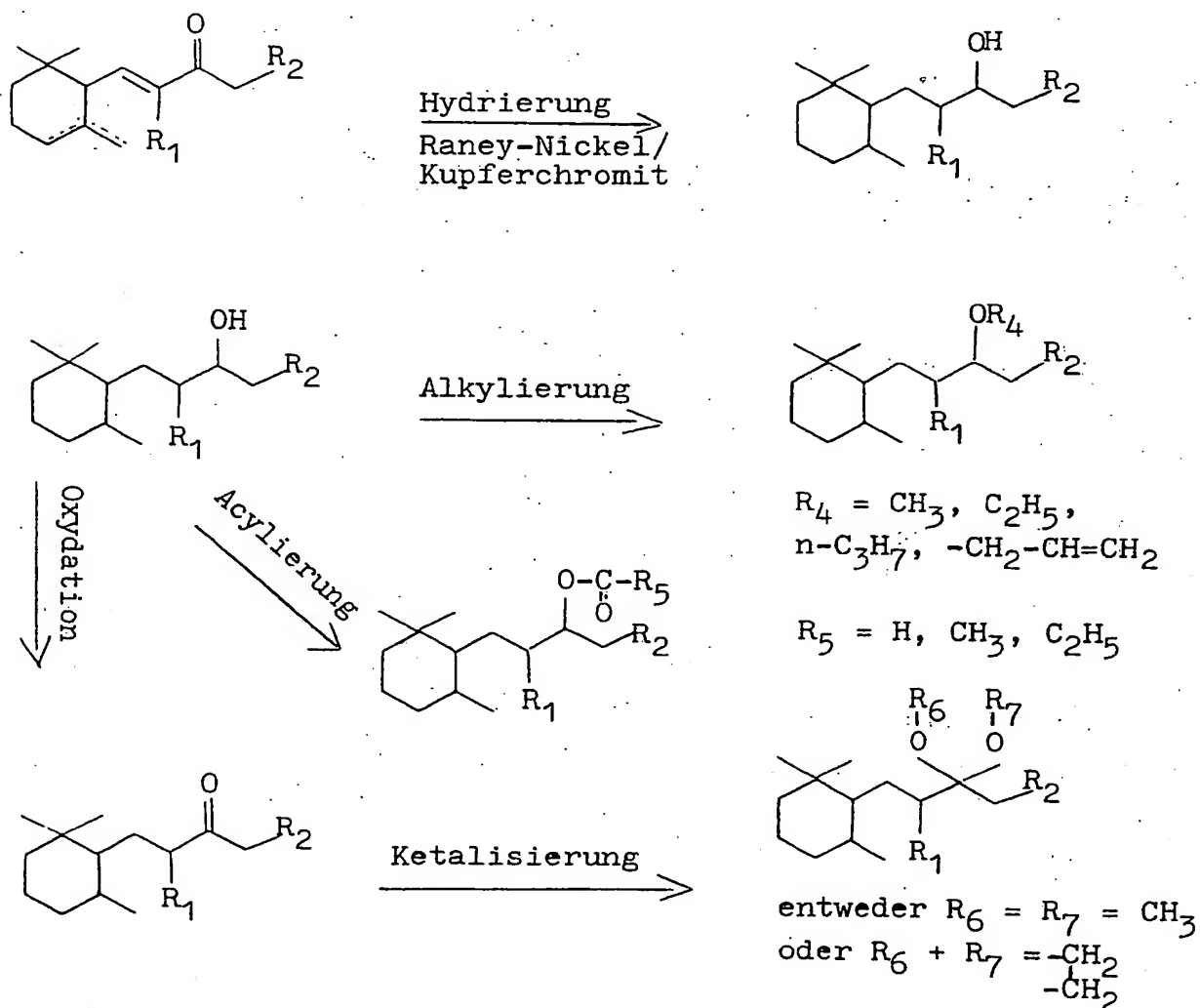
Das Verhältnis von Raney-Nickel zu Kupferchromit sollte 3 : 1 bis 1 : 3 betragen. Als bevorzugt hat sich ein Verhältnis von 2 : 1 bis 1 : 1 erwiesen. Das Katalysatorgemisch wird in den für katalytische Hydrierungen üblichen Mengen eingesetzt. Eine

- 4 -

Katalysatormenge von 3 bis 6 % bezogen auf die eingesetzten Methyljonone hat sich als ausreichend erwiesen.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens wird es möglich, die Verbindungen der Formel I in technischem Maßstab wirtschaftlich herzustellen.

Die Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen läßt sich durch folgendes Formel-Schema erläutern:



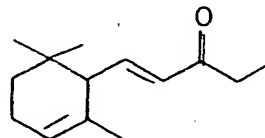
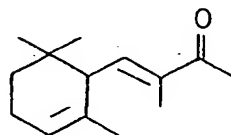
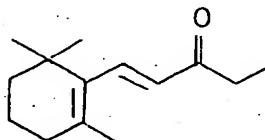
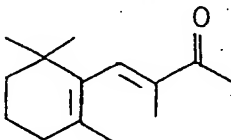
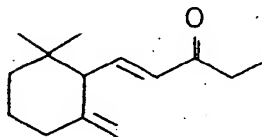
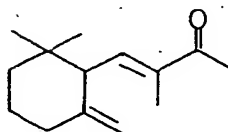
HR 57

- 4 -

609824/1056

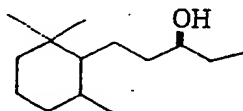
- 5 -

Für das erfindungsgemäße Verfahren seien als Ausgangsstoffe der Formel II beispielsweise die folgenden Verbindungen genannt:

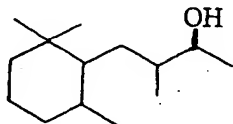
 $\alpha$ -n-Methyljonon $\alpha$ -iso-Methyljonon $\beta$ -n-Methyljonon $\beta$ -iso-Methyljonon $\gamma$ -n-Methyljonon $\gamma$ -iso-Methyljonon

- 6 -

Die genannten Ausgangsverbindungen werden erfindungsgemäß durch Hydrierung in Gegenwart der Raney-Nickel / Kupferchromit-Katalysatoren in die entsprechenden gesättigten Alkohole überführt. Für die Hydrierungsreaktion können sie in reiner Form oder in Form von Gemischen eingesetzt werden. Verwendet man als Ausgangsstoff für die Hydrierungsreaktion n-Methyljonon der Formel II, in der  $R_1 = H$  und  $R_2 = CH_3$  ist, so erhält man als Endprodukt n-Tetrahydromethyljonol der Formel



Bei Verwendung von Methyljonon der Formel II, in der  $R_1 = CH_3$  und  $R_2 = H$  (Isomethyljonon) ist, erhält man bekannter Weise iso-Tetrahydromethyljonol der Formel



Bei Verwendung von Gemischen von n-Methyljononen und Isomethyljononen der Formel II, erhält man entsprechend Gemische aus n-Tetrahydromethyljonol und Isotetrahydromethyljonol. Sowohl die einzelnen Verbindungen wie deren Gemische besitzen Riechstoffeigenschaften. Etwa noch verbliebene Reste an ungesättigten Verbindungen wirken sich nicht störend auf die Riechstoffeigenschaften aus.

b.

Die katalytische Hydrierung mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Raney-Nickel-Kupferchromit-Katalysatoren kann bei Temperaturen von 120°C bis 200°C, vorzugsweise 140°C bis 160°C und bei einem Wasserstoffdruck von 10 bis 200, bevorzugt von 20 bis 100 Atmosphären erfolgen, gegebenenfalls in Gegenwart eines unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittels wie aliphatischen Alkoholen z.B. Methanol, Äthanol.

Die erfindungsgemäß erhaltenen gesättigten Alkohole können dann in einer zweiten Reaktionsstufe durch Verätherung mit bekannten Alkylierungsmitteln, z.B. Dialkylsulfat oder Alkylhalogeniden, in an sich bekannter Weise in die entsprechenden Äther überführt werden. (Organikum, Organisch-Chemisches Grundpraktikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965, S. 186; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, 6/2, S. 11 und 6/3, S. 24 und S. 33).

Durch Umsetzung mit üblichen Acylierungsmitteln, z.B. Carbonsäuren, Carbonsäurehalogeniden oder Carbonsäureanhydriden lassen sich die gesättigten Alkohole in an sich bekannter Weise in die erfindungsgemäßen Ester überführen. (Organikum, Organisch-Chemisches Grundpraktikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965, S. 384, S. 388, S. 390).

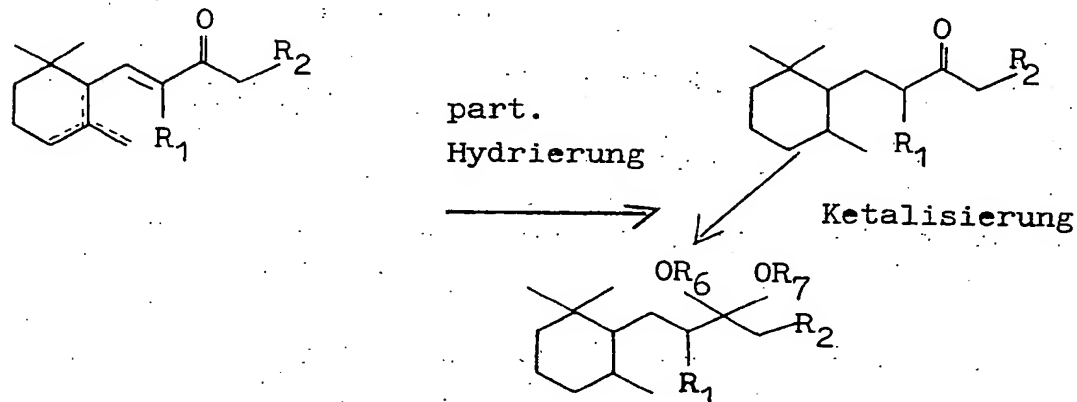
Die Ketone der allgemeinen Formel I erhält man aus den entsprechenden Alkoholen nach an sich bekannten Oxydationsverfahren, z.B. mit Chromsäure (Organikum, Organisch-Chemisches Grundpraktikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965, S. 340) oder durch Dehydrierung der entsprechenden Alkohole mit Hilfe von Nickel-Katalysatoren (Comptes rend. 208, 1654, (1939)).



8.

Aus den Ketonen der allgemeinen Formel I lassen sich die Ketale mit den üblichen Ketalisierungsmitteln, z.B. Ortho-Ameisensäureestern wie Ortho-Ameisensäuremethyl- und -äthyl-ester, Methanol oder Äthylenglykol, herstellen (Organikum, Organisch-Chemisches Grundpraktikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965, S. 377 und S. 379).

Die Ketone der Formel I lassen sich auch durch partielle Hydrierung der Methyljonone der Formel II mit Hydrierungskatalysatoren, die doppelbindungsspezifisch sind, herstellen, z.B. durch Hydrierung der entsprechenden Methyljonone mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium auf Bariumcarbonat oder Nickelkatalysatoren (Zymalkowki, Katalytische Hydrierungen im Organisch-Chemischen Laboratorium, Ferdinand Henke Verlag, Stuttgart 1965, S. 82).



Die Verbindungen der Formel I zeichnen sich durch hervorragende Riechstoffeigenschaften aus. Ihr Geruch läßt sich durch die folgenden Geruchsbeschreibungen wiedergeben:

HR 57

- 8 -

609824/1056

## . 9 .

- n-Tetrahydromethyljonol: Holz (Ceder), Ambra, schwacher  
Jononunterton
- iso-Tetrahydromethyljonol: Ambra, schwach holzig, etwas  
fettig, Vetiver
- n-Tetrahydromethyljonolacetat: Ambratinktur, Cedernholz, Tabak
- iso-Tetrahydromethyljonolacetat: Cedernholz Florida, trocken  
holzig, Stroh, wässrig,  
Ambratinktur
- n-Tetrahydromethyljonolpropionat: fruchtig, fettig, etwas  
holzig
- iso-Tetrahydromethyljonolpropionat: fruchtig mit schwacher  
Holznote, etwas fettig
- n-Tetrahydromethyljonolformiat: Holz, erdig, etwas fruchtig  
und blumig
- iso-Tetrahydromethyljonolformiat: holzig mit Jononunterton
- n-Tetrahydromethyljonolmethyläther: Holz-Ambra, Caryophyllen,  
Patchouli
- iso-Tetrahydromethyljonolmethyläther: trocken holzig, Ambra  
Patchouli
- n-Tetrahydromethyljonoläthyläther: fruchtig, Rum, Ambra, Holz
- iso-Tetrahydromethyljonoläthyläther: leicht fruchtig (Pflaume),  
holzig, methyljononartige  
Note
- n-Tetrahydromethyljonolpropyläther: Holz, Zigarrenkiste, Ambra
- iso-Tetrahydromethyljonolpropyläther: holzig, Ambra, etwas  
fruchtig
- n-Tetrahydromethyljonolallyläther: Caryophyllen, Patchouli,  
holzig, metallische Beinote
- iso-Tetrahydromethyljonolallyläther: Holz, Ambra, etwas  
metallisch, Caryophyllen,  
Patchouli

- 10 -

n-Tetrahydromethyljonon: Ambra, trocken holzig, Patchouli,  
leichte Methyljononnote

iso-Tetrahydromethyljonon: fruchtig, nach Pflaumenmus und  
Pfirsich, Holz, etwas blumig

n-Tetrahydromethyljonondimethylketal: holzig, Iris, Ambra

iso-Tetrahydromethyljonondimethylketal: Holz, Ambra, etwas  
blumig

n-Tetrahydromethyljononäthylenketal: schwach holzig, etwas  
fruchtig und Ambra

iso-Tetrahydromethyljononäthylenketal: leicht fruchtig und  
etwas holzig

Die Verbindungen der Formel I besitzen eine ausgezeichnete Stabilität sowohl im alkalischen als auch, mit Ausnahme der Ketale, im sauren Medium, sowie eine ausgezeichnete Haftfestigkeit.

Sie eignen sich deshalb unter anderem hervorragend als Riechstoffe für Fertigprodukte des Kosmetik-, Feinparfümerie-, Aerosol-, Waschmittel- und chemisch-technischen Sektors, z.B. für Detergentien, Haarpflegemittel, Schaumbäder, Badesalze, Geschirrspülmittel, Maschinengeschirrspülmittel, Shampoos, Wäscheweichspülmittel, Waschpulver, Seifen, Antiperspirants, Puder, Cremes, Rasierwasser, Aftershave-Lotionen, Raumluftverbesserer, Raumsprays, Antiperspirantsprays, Deodorantsprays, Körpersprays, Insektizidsprays und Sonnenschutzmittel.

In diesen Präparaten werden die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen z.B. in Mengen von 0,001 bis 10, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das fertige Präparat, eingesetzt.

&lt; 11.

Besonders bevorzugte Riechstoffe sind von den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel III die n- bzw. iso-Tetrahydromethyljonolmethyläther wegen ihres besonders starken Holz-Ambra-Geruches und die n- bzw. iso-Tetrahydromethyljonolacetate wegen des stark an Ambratinktur erinnernden feinen Geruches, der Kompositionen eine besonders eindrucksvolle Wirkung verleiht.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen können für sich allein oder in Mischung miteinander oder in Kombination mit anderen Riechstoffen angewendet werden.

- 12 -

Beispiel 1

824 g  $\alpha$ -n-Methyljonon wurden nach Zugabe von 25 g Raney-Nickel und 15 g Kupferchromit in einem 2 l-Autoklaven bei 140 bis 150°C und einem Druck von 20 Atmosphären bis zum Stillstand der Wasserstoffaufnahme hydriert. Nach dem Abkühlen wurde der Katalysator vom Hydrierungsprodukt abgesaugt und mit 200 g Methanol ausgewaschen. Aus dem Filtrat wurde die Hauptmenge an Methanol bei Normaldruck über eine Kolonne bis zu einer Sumpftemperatur von 150°C abdestilliert. Anschließend wurde der Rückstand im Vakuum (0,8 mm Hg) fraktioniert destilliert. Es wurden erhalten: 80 g Vorlauf und 698 g (= 82,9 % der Theorie) n-Tetrahydromethyljonol [Siedepunkt: 102°C/0,8 mm;  $n_D^{20}$ : 1,4757;  $D_{25}^{25}$ : 0,9093; Geruchsbeschreibung: Holz (Ceder), Ambra, schwacher Jononunterton]

Beispiel 2

824 g  $\alpha$ -iso-Methyljonon wurden nach der in Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweise, in Gegenwart von 25 g Raney-Nickel und 25 g Kupferchromit hydriert. Es wurden 81,3 % der Theorie iso-Tetrahydromethyljonol erhalten [Siedepunkt: 95°C/0,4 mm;  $n_D^{20}$ : 1,4791 ;  $D_{25}^{25}$ : 0,9169; Geruchsbeschreibung: Ambra, schwach holzig, etwas fettig, Vetiver]

Beispiel 3

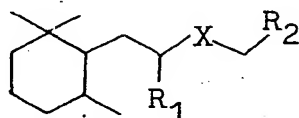
824 g eines Gemisches aus 49,1 Gewichtsprozent  $\beta$ -n-Methyljonon, 7,3 Gewichtsprozent  $\alpha$ -n-Methyljonon, 32,3 Gewichtsprozent  $\beta$ -iso-Methyljonon und 11,3 Gewichtsprozent  $\alpha$ -iso-Methyljonon

B/Schä

Riechstoffe

Die Erfindung betrifft die Verwendung von hydrierten Methyljononen und deren Derivaten als Riechstoffe, ein neues Verfahren zu ihrer Herstellung und neue hydrierte Methyljonon-Derivate.

Es wurde gefunden, daß Verbindungen der allgemeinen Formel

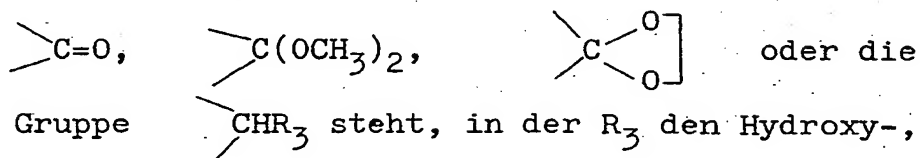


(I)

in welcher

$R_1$  und  $R_2$  verschieden sind und Wasserstoff oder den Methylrest bedeuten und

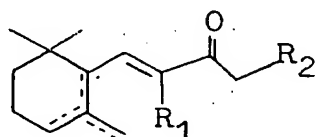
X für die Gruppen

HR 57

- 2. -

Methoxy-, Äthoxy-, n-Propoxy-, Allyloxy-, den Formiat-, Acetat- oder Propionat-Rest bedeutet, als Riechstoffe zur Herstellung von Parfümkompositionen und parfümierten Produkten verwendbar sind.

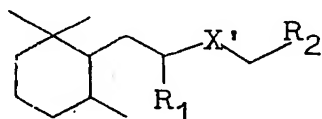
Die Erfindung betrifft weiterhin ein neues Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Methyljonone der allgemeinen Formel



(II)

in der  $R_1$  und  $R_2$  die unter Formel I angegebene Bedeutung haben und die gestrichelten Linien eine endo- oder exocyclische Doppelbindung bedeuten, mit Wasserstoff in Gegenwart von Raney-Nickel und Kupferchromit zu den entsprechenden gesättigten Alkoholen hydriert und diese Alkohole gegebenenfalls mit einem Alkylierungsmittel alkyliert oder mit einem Acylierungsmittel acyliert oder zur Carbonylverbindung oxydiert und diese Carbonylverbindung gegebenenfalls mit einem Ketalisierungsmittel ketalisiert.

Die Erfindung betrifft ferner neue Verbindungen der allgemeinen Formel



(III)

in der  $R_1$  und  $R_2$  die unter Formel I oben angegebene Bedeutung haben und  $X'$  für die Gruppen  $\text{>C(OCH}_3)_2$ ,  $\text{>C}\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$  oder die

Gruppe  $\text{>CHR}_3'$  steht, in der  $R_3'$  den Methoxy-, Äthoxy-, n-Propoxy-, Allyloxy-, den Formiat-, Acetat- oder Propionatrest bedeutet.

Iso-Tetrahydromethyljonol und iso-Tetrahydromethyljonon sind aus J. Org. Chem. 27, 2934 (1962), n-Tetrahydromethyljonol und n-Tetrahydromethyljonon aus Helv. Chim. Acta 26, 2151 (1943) bekannt. Die Tetrahydromethyljonole wurden aus den entsprechenden Methyljononen durch katalytische Hydrierung mit Platindioxyd in Eisessig hergestellt. Es wurde auch versucht, das Platindioxyd durch Raney-Nickel zu ersetzen; bei der Hydrierung der Methyljonone in Gegenwart von Raney-Nickel wurden jedoch nur 12 % der theoretisch möglichen Menge an Wasserstoff aufgenommen (siehe Helv. Chim. Acta 26, 2161 (1943)). Die Tetrahydromethyljonone wurden durch Chromsäureoxydation der entsprechenden Alkohole gewonnen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß sich die Verbindungen der Formel I leicht und in hoher Ausbeute aus den Verbindungen der Formel II herstellen lassen, wenn man die Hydrierung nicht in Gegenwart von Raney-Nickel allein sondern in Gegenwart von Raney-Nickel und Kupferchromit vornimmt. Überraschenderweise verläuft die Hydrierung in Gegenwart dieser beiden Katalysatoren in fast quantitativer Ausbeute.

Das Verhältnis von Raney-Nickel zu Kupferchromit sollte 3 : 1 bis 1 : 3 betragen. Als bevorzugt hat sich ein Verhältnis von 2 : 1 bis 1 : 1 erwiesen. Das Katalysatorgemisch wird in den für katalytische Hydrierungen üblichen Mengen eingesetzt. Eine

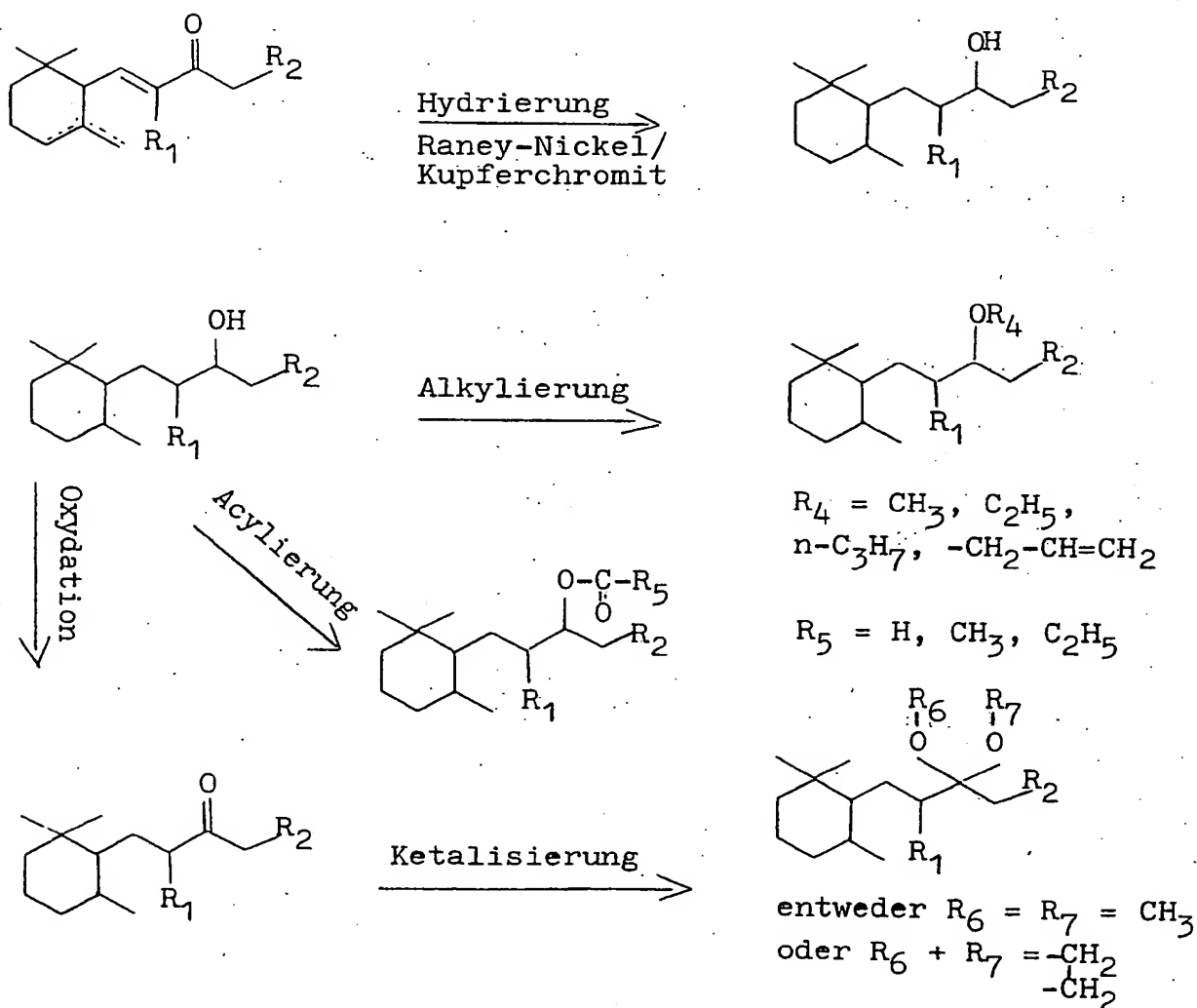


- 4 -

Katalysatormenge von 3 bis 6 % bezogen auf die eingesetzten Methyljonone hat sich als ausreichend erwiesen.

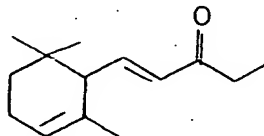
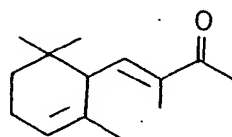
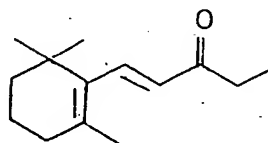
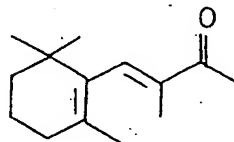
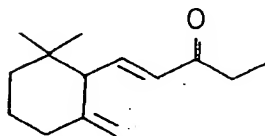
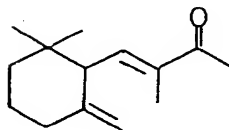
Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens wird es möglich, die Verbindungen der Formel I in technischem Maßstab wirtschaftlich herzustellen.

Die Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen läßt sich durch folgendes Formel-Schema erläutern:



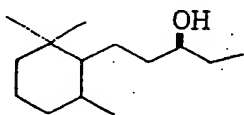
. 5 -

Für das erfindungsgemäße Verfahren seien als Ausgangsstoffe der Formel II beispielsweise die folgenden Verbindungen genannt:

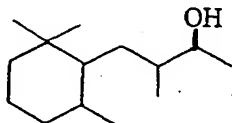
 $\alpha$ -n-Methyljonon $\alpha$ -iso-Methyljonon $\beta$ -n-Methyljonon $\beta$ -iso-Methyljonon $\gamma$ -n-Methyljonon $\gamma$ -iso-Methyljonon

- 6 -

Die genannten Ausgangsverbindungen werden erfindungsgemäß durch Hydrierung in Gegenwart der Raney-Nickel / Kupferchromit-Katalysatoren in die entsprechenden gesättigten Alkohole überführt. Für die Hydrierungsreaktion können sie in reiner Form oder in Form von Gemischen eingesetzt werden. Verwendet man als Ausgangsstoff für die Hydrierungsreaktion n-Methyljonon der Formel II, in der  $R_1 = H$  und  $R_2 = CH_3$  ist, so erhält man als Endprodukt n-Tetrahydromethyljonol der Formel



Bei Verwendung von Methyljonon der Formel II, in der  $R_1 = CH_3$  und  $R_2 = H$  (Isomethyljonon) ist, erhält man bekannter Weise iso-Tetrahydromethyljonol der Formel



Bei Verwendung von Gemischen von n-Methyljononen und Isomethyljononen der Formel II, erhält man entsprechend Gemische aus n-Tetrahydromethyljonol und Isotetrahydromethyljonol. Sowohl die einzelnen Verbindungen wie deren Gemische besitzen Riechstoffeigenschaften. Etwa noch verbliebene Reste an ungesättigten Verbindungen wirken sich nicht störend auf die Riechstoffeigenschaften aus.

4.

Die katalytische Hydrierung mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Raney-Nickel-Kupferchromit-Katalysatoren kann bei Temperaturen von 120°C bis 200°C, vorzugsweise 140°C bis 160°C und bei einem Wasserstoffdruck von 10 bis 200, bevorzugt von 20 bis 100 Atmosphären erfolgen, gegebenenfalls in Gegenwart eines unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittels wie aliphatischen Alkoholen z.B. Methanol, Äthanol.

Die erfindungsgemäß erhaltenen gesättigten Alkohole können dann in einer zweiten Reaktionsstufe durch Verätherung mit bekannten Alkylierungsmitteln, z.B. Dialkylsulfat oder Alkylhalogeniden, in an sich bekannter Weise in die entsprechenden Äther überführt werden. (Organikum, Organisch-Chemisches Grundpraktikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965, S. 186; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, 6/2, S. 11 und 6/3, S. 24 und S. 33).

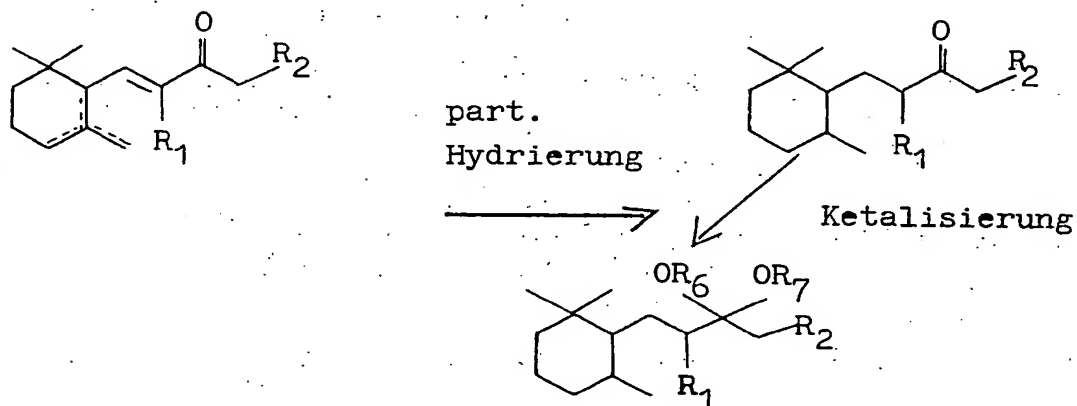
Durch Umsetzung mit üblichen Acylierungsmitteln, z.B. Carbonsäuren, Carbonsäurehalogeniden oder Carbonsäureanhydriden lassen sich die gesättigten Alkohole in an sich bekannter Weise in die erfindungsgemäßen Ester überführen. (Organikum, Organisch-Chemisches Grundpraktikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965, S. 384, S. 388, S. 390).

Die Ketone der allgemeinen Formel I erhält man aus den entsprechenden Alkoholen nach an sich bekannten Oxydationsverfahren, z.B. mit Chromsäure (Organikum, Organisch-Chemisches Grundpraktikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965, S. 340) oder durch Dehydrierung der entsprechenden Alkohole mit Hilfe von Nickel-Katalysatoren (Comptes rend. 208, 1654, (1939)).

8.

Aus den Ketonen der allgemeinen Formel I lassen sich die Ketale mit den üblichen Ketalisierungsmitteln, z.B. Ortho-Ameisensäureestern wie Ortho-Ameisensäuremethyl- und -äthylester, Methanol oder Äthylenglykol, herstellen (Organikum, Organisch-Chemisches Grundpraktikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965, S. 377 und S. 379).

Die Ketone der Formel I lassen sich auch durch partielle Hydrierung der Methyljonone der Formel II mit Hydrierungskatalysatoren, die doppelbindungsspezifisch sind, herstellen, z.B. durch Hydrierung der entsprechenden Methyljonone mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium auf Bariumcarbonat oder Nickelkatalysatoren (Zymalkowki, Katalytische Hydrierungen im Organisch-Chemischen Laboratorium, Ferdinand Henke Verlag, Stuttgart 1965, S. 82).



Die Verbindungen der Formel I zeichnen sich durch hervorragende Riechstoffeigenschaften aus. Ihr Geruch läßt sich durch die folgenden Geruchsbeschreibungen wiedergeben:

HR 57

- 8 -

609824/1056

## . 4 .

- n-Tetrahydromethyljonol: Holz (Ceder), Ambra, schwacher Jononunterton
- iso-Tetrahydromethyljonol: Ambra, schwach holzig, etwas fettig, Vetiver
- n-Tetrahydromethyljonolacetat: Ambratinktur, Cedernholz, Tabak
- iso-Tetrahydromethyljonolacetat: Cedernholz Florida, trocken holzig, Stroh, wässrig, Ambratinktur
- n-Tetrahydromethyljonolpropionat: fruchtig, fettig, etwas holzig
- iso-Tetrahydromethyljonolpropionat: fruchtig mit schwacher Holznote, etwas fettig
- n-Tetrahydromethyljonolformiat: Holz, erdig, etwas fruchtig und blumig
- iso-Tetrahydromethyljonolformiat: holzig mit Jononunterton
- n-Tetrahydromethyljonolmethyläther: Holz-Ambra, Caryophyllen, Patchouli
- iso-Tetrahydromethyljonolmethyläther: trocken holzig, Ambra Patchouli
- n-Tetrahydromethyljonoläthyläther: fruchtig, Rum, Ambra, Holz
- iso-Tetrahydromethyljonoläthyläther: leicht fruchtig (Pflaume), holzig, methyljononartige Note
- n-Tetrahydromethyljonolpropyläther: Holz, Zigarrenkiste, Ambra
- iso-Tetrahydromethyljonolpropyläther: holzig, Ambra, etwas fruchtig
- n-Tetrahydromethyljonolallyläther: Caryophyllen, Patchouli, holzig, metallische Beinote
- iso-Tetrahydromethyljonolallyläther: Holz, Ambra, etwas metallisch, Caryophyllen, Patchouli

- 10 -

n-Tetrahydromethyljonon: Ambra, trocken holzig, Patchouli,  
leichte Methyljononnote

iso-Tetrahydromethyljonon: fruchtig, nach Pflaumenmus und  
Pfirsich, Holz, etwas blumig

n-Tetrahydromethyljonondimethylketal: holzig, Iris, Ambra

iso-Tetrahydromethyljonondimethylketal: Holz, Ambra, etwas  
blumig

n-Tetrahydromethyljononäthylenketal: schwach holzig, etwas  
fruchtig und Ambra

iso-Tetrahydromethyljononäthylenketal: leicht fruchtig und  
etwas holzig

Die Verbindungen der Formel I besitzen eine ausgezeichnete Stabilität sowohl im alkalischen als auch, mit Ausnahme der Ketale, im sauren Medium, sowie eine ausgezeichnete Haftfestigkeit.

Sie eignen sich deshalb unter anderem hervorragend als Riechstoffe für Fertigprodukte des Kosmetik-, Feinparfümerie-, Aerosol-, Waschmittel- und chemisch-technischen Sektors, z.B. für Detergentien, Haarpflegemittel, Schaumbäder, Badesalze, Geschirrspülmittel, Maschinengeschirrspülmittel, Shampoos, Wäscheweichspülmittel, Waschpulver, Seifen, Antiperspirants, Puder, Cremes, Rasierwasser, Aftershave-Lotionen, Raumluftverbesserer, Raumsprays, Antiperspirantsprays, Deodorantsprays, Körpersprays, Insektizidsprays und Sonnenschutzmittel.

In diesen Präparaten werden die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen z.B. in Mengen von 0,001 bis 10, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das fertige Präparat, eingesetzt.

&lt; 11.

Besonders bevorzugte Riechstoffe sind von den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel III die n- bzw. iso-Tetrahydromethyljonolmethyläther wegen ihres besonders starken Holz-Ambra-Geruches und die n- bzw. iso-Tetrahydromethyljonolacetate wegen des stark an Ambratinktur erinnernden feinen Geruches, der Kompositionen eine besonders eindrucksvolle Wirkung verleiht.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen können für sich allein oder in Mischung miteinander oder in Kombination mit anderen Riechstoffen angewendet werden.



- 12 -

Beispiel 1

824 g  $\alpha$ -n-Methyljonon wurden nach Zugabe von 25 g Raney-Nickel und 15 g Kupferchromit in einem 2 l-Autoklaven bei 140 bis 150°C und einem Druck von 20 Atmosphären bis zum Stillstand der Wasserstoffaufnahme hydriert. Nach dem Abkühlen wurde der Katalysator vom Hydrierungsprodukt abgesaugt und mit 200 g Methanol ausgewaschen. Aus dem Filtrat wurde die Hauptmenge an Methanol bei Normaldruck über eine Kolonne bis zu einer Sumpftemperatur von 150°C abdestilliert. Anschließend wurde der Rückstand im Vakuum (0,8 mm Hg) fraktioniert destilliert. Es wurden erhalten: 80 g Vorlauf und 698 g (= 82,9 % der Theorie) n-Tetrahydromethyljonol [Siedepunkt: 102°C/0,8 mm;  $n_D^{20}$ : 1,4757;  $D_{25}^{25}$ : 0,9093; Geruchsbeschreibung: Holz (Ceder), Ambra, schwacher Jononunterton]

Beispiel 2

824 g  $\alpha$ -iso-Methyljonon wurden nach der in Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweise, in Gegenwart von 25 g Raney-Nickel und 25 g Kupferchromit hydriert. Es wurden 81,3 % der Theorie iso-Tetrahydromethyljonol erhalten [Siedepunkt: 95°C/0,4 mm;  $n_D^{20}$ : 1,4791 ;  $D_{25}^{25}$ : 0,9169; Geruchsbeschreibung: Ambra, schwach holzig, etwas fettig, Vetiver]

Beispiel 3

824 g eines Gemisches aus 49,1 Gewichtsprozent  $\beta$ -n-Methyljonon, 7,3 Gewichtsprozent  $\alpha$ -n-Methyljonon, 32,3 Gewichtsprozent  $\beta$ -iso-Methyljonon und 11,3 Gewichtsprozent  $\alpha$ -iso-Methyljonon

- 13 -

wurden nach der in Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweise hydriert. Es wurden 84,1 % der Theorie eines Gemisches aus 56 Gewichtsprozent n-Tetrahydromethyljonol und 44 Gewichtsprozent iso-Tetrahydromethyljonol erhalten [Siedepunkt: 102°C/0,7 mm;  $n_D^{20}$ : 1,4770;  $D_{25}^{25}$ : 0,9124; Geruchsbeschreibung: Ceder, Vetiver, holzig, Ambra]

Beispiel 4

824 g eines Gemisches aus 10,5 Gewichtsprozent  $\alpha$ -iso-Methyljonon, 71,7 Gewichtsprozent  $\alpha$ -n-Methyljonon und 18,8 Gewichtsprozent  $\beta$ -n-Methyljonon wurden nach der in Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweise hydriert. Es wurden 80,3 % der Theorie eines Gemisches aus 90 Gewichtsprozent n-Tetrahydromethyljonol und 10 Gewichtsprozent iso-Tetrahydromethyljonol erhalten [Siedepunkt: 100°C/0,7 mm;  $n_D^{20}$ : 1,4760;  $D_{25}^{25}$ : 0,9102; Geruchsbeschreibung: Cedernholz, Ambra, veilchenartige sehr schwach blumige Note]

Beispiel 5

In einem mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler versehenen 500 ml Kolben wurden 112 g Acetanhydrid auf Rückflußtemperatur (135°C) erwärmt und bei dieser Temperatur innerhalb von 30 Minuten mit 212 g n-Tetrahydromethyljonol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 3 Stunden bei Rückflußtemperatur nachgerührt, dann auf 50°C abgekühlt und tropfenweise mit 85 g Wasser versetzt. Nach 10-minütigem Nachrühren wurde die organische Phase abgetrennt, zweimal mit je 100 g Wasser und 150 g 5 gewichtsprozentiger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Das Rohprodukt wurde im Vakuum (0,7 mm Hg) nach Zusatz von 1 g Soda fraktioniert destilliert. Es wurden 211 g (= 83,2 % der Theorie) n-Tetrahydromethyljonol-

HR 57

- 13 -

609824/1056

&lt; 14.

acetat erhalten  $\overline{\text{Siedepunkt: } 109^{\circ}\text{C}/0,7 \text{ mm; } n_{\text{D}}^{20}: 1,4591;$   
 $D_{25}^{25}: 0,9231;$  Geruchsbeschreibung: Ambratinktur, Cedernholz,  
 Tabak $\overline{}$

Beispiel 6

212 g iso-Tetrahydromethyljonol wurden nach der in Beispiel 5 beschriebenen Arbeitsweise mit 112 g Acetanhydrid umgesetzt. Es wurden 78 % der Theorie iso-Tetrahydromethyljonolacetat erhalten  $\overline{\text{Siedepunkt: } 90^{\circ}\text{C}/0,25 \text{ mm; } n_{\text{D}}^{20}: 1,4625; D_{25}^{25}: 0,9307;$   
 Geruchsbeschreibung: Cedernholz Florida, trocken, holzig, Stroh, wässrig, Ambratinktur $\overline{}$

Beispiel 7

212 g n-Tetrahydromethyljonol wurden nach der in Beispiel 5 beschriebenen Arbeitsweise mit 146 g Propionsäureanhydrid umgesetzt. Es wurden 82 % der Theorie n-Tetrahydromethyljonolpropionat erhalten  $\overline{\text{Siedepunkt: } 107^{\circ}\text{C}/0,6 \text{ mm; } n_{\text{D}}^{20}: 1,4568;$   
 $D_{25}^{25}: 0,9130;$  Geruchsbeschreibung: fruchtig, fettig, etwas holzig $\overline{}$

Beispiel 8

212 g iso-Tetrahydromethyljonol wurden nach der in Beispiel 5 beschriebenen Arbeitsweise mit 146 g Propionsäureanhydrid umgesetzt. Es wurden 81 % der Theorie iso-Tetrahydromethyljonolpropionat erhalten  $\overline{\text{Siedepunkt: } 103^{\circ}\text{C}/0,4 \text{ mm; } n_{\text{D}}^{20}: 1,4603;$   
 $D_{25}^{25}: 0,9214;$  Geruchsbeschreibung: fruchtig mit schwacher Holznote, etwas fettig $\overline{}$

Beispiel 9

In einer 500 ml-Destillationsapparatur, die mit einer 30 cm-Füllkörperkolonne, und einem Kolonnenkopf ausgerüstet war, wurde eine Mischung aus 212 g n-Tetrahydromethyljonol und 69 g Ameisensäure 1 Stunde auf Rückflußtemperatur (110°C) erhitzt. Anschließend wurden im Vakuum (100 mm Hg) 40 g eines Ameisensäure/Wasser-Gemisches abdestilliert. Das verbleibende Rohprodukt wurde im Vakuum (0,3 mm Hg) fraktioniert destilliert. Es wurden 218 g (= 91 % der Theorie) n-Tetrahydromethyljonolformiat erhalten [Siedepunkt: 93°C/0,3 mm;  $n_D^{20}$ : 1,4641;  $D_{25}^{25}$ : 0,9303; Geruchsbeschreibung: Holz, etwas fruchtig und blumig]

Beispiel 10

212 g iso-Tetrahydromethyljonol wurden nach der in Beispiel 9 beschriebenen Arbeitsweise mit 69 g Ameisensäure verestert. Es wurden 222 g (= 93 % der Theorie) iso-Tetrahydromethyljonolformiat erhalten [Siedepunkt 92°C/0,5 mm;  $n_D^{20}$ : 1,4674;  $D_{25}^{25}$ : 0,9384; Geruchsbeschreibung: holzig mit Jononunterton]

Beispiel 11

In einem mit Tropftrichter, Innenthermometer, Rührer und Rückflußkühler mit Gasableitung versehenen 2-l-Kolben wurde eine Suspension von 47 g Natriumamid in 300 g trockenem Xylol zum Sieden erhitzt und innerhalb von 1 Stunde mit der Lösung von 212 g n-Tetrahydromethyljonol in 700 g Xylol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 3 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt und innerhalb von 1 Stunde tropfenweise mit 79 g Dimethylsulfat versetzt. Nach 4-stündigem Nachrühren bei Rückflußtemperatur wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt, mit 10 g

&lt; 16 -

Äthanol versetzt und auf eine Mischung aus 520 g Eis und 65 g 50 gew.-%iger Natronlauge gegossen. Nach Abtrennen der organischen Phase wurde die wässrige Phase mit 250 g Xylol ausgeschüttelt und anschließend verworfen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 400 ml Wasser, 400 ml 5 gew.-%iger Schwefelsäure und 2 mal mit je 400 ml Wasser neutralgewaschen. Dann wurde das Xylol im Vakuum (100 mm Hg) abdestilliert und der Rückstand im Vakuum (0,2 mm Hg) destilliert. Es wurden 220 g Rohprodukt erhalten, aus dem nach fraktionierter Destillation 182 g (= 81 % der Theorie) n-Tetrahydromethyljonol-methyläther erhalten wurden [Siedepunkt: 75°C/0,2 mm;  $n_D^{20}$ : 1,4619;  $D_{25}^{25}$ : 0,8799; Geruchsbeschreibung: Holz-Ambra, Caryophyllen, Patchouli]

Beispiel 12

212 g iso-Tetrahydromethyljonol wurden nach der in Beispiel 11 beschriebenen Arbeitsweise mit 79 g Dimethylsulfat veräthert. Es wurden 76 % der Theorie iso-Tetrahydromethyljonol-methyläther erhalten [Siedepunkt: 71°C/0,3 mm;  $n_D^{20}$ : 1,4638;  $D_{25}^{25}$ : 0,8847; Geruchsbeschreibung: trocken holzig, Ambra, Patchouli]

Beispiel 13

212 g n-Tetrahydromethyljonol wurden nach der in Beispiel 11 beschriebenen Arbeitsweise mit 97 g Diäthylsulfat veräthert. Es wurden 84 % der Theorie n-Tetrahydromethyljonoläthyläther erhalten [Siedepunkt: 78°C/0,3 mm;  $n_D^{20}$ : 1,4588;  $D_{25}^{25}$ : 0,8713; Geruchsbeschreibung: fruchtig, Rum, Ambra, Holz]

Beispiel 14

212 g iso-Tetrahydromethyljonol wurden nach der in Beispiel 11 beschriebenen Arbeitsweise mit 97 g Diäthylsulfat veräthert.

HR 57

- 16 -

609824/1056

&lt; 17.

Es wurden 77 % der Theorie iso-Tetrahydromethyljonoläthyl-äther erhalten [ $\bar{S}$ iedepunkt:  $76^{\circ}\text{C}/0,3 \text{ mm}$ ;  $n_{\text{D}}^{20}$ : 1,4631;  $D_{25}^{25}$ : 0,8798; Geruchsbeschreibung: leicht fruchtig (Pflaume), holzig, methyljononartige Note]

Beispiel 15

212 g n-Tetrahydromethyljonol wurden nach der in Beispiel 11 beschriebenen Arbeitsweise mit 156 g n-Propylbromid veräthert. Es wurden 90 % der Theorie n-Tetrahydromethyljonolpropyläther erhalten [ $\bar{S}$ iedepunkt:  $85^{\circ}\text{C}/0,2 \text{ mm}$ ;  $n_{\text{D}}^{20}$ : 1,4598;  $D_{25}^{25}$ : 0,8704; Geruchsbeschreibung: Holz, Zigarrenkiste, Ambra]

Beispiel 16

212 g iso-Tetrahydromethyljonol wurden nach der in Beispiel 11 beschriebenen Arbeitsweise mit 156 g n-Propylbromid veräthert. Es wurden 87 % der Theorie iso-Tetrahydromethyljonolpropyläther erhalten [ $\bar{S}$ iedepunkt:  $86^{\circ}\text{C}/0,4 \text{ mm}$ ;  $n_{\text{D}}^{20}$ : 1,4634;  $D_{25}^{25}$ : 0,8760; Geruchsbeschreibung: holzig, Ambra, etwas fruchtig]

Beispiel 17

212 g n-Tetrahydromethyljonol wurden nach der in Beispiel 11 beschriebenen Arbeitsweise mit 95 g Allylchlorid veräthert. Es wurden 85 % der Theorie n-Tetrahydromethyljonolallyläther erhalten [ $\bar{S}$ iedepunkt:  $83^{\circ}\text{C}/0,15 \text{ mm}$ ;  $n_{\text{D}}^{20}$ : 1,4667;  $D_{25}^{25}$ : 0,8799; Geruchsbeschreibung: Caryophyllen, Patchouli, holzig, metallische Beinote]

'18-

Beispiel 18

212 g iso-Tetrahydromethyljonol wurden nach der in Beispiel 11 angegebenen Arbeitsweise mit 95 g Allylchlorid veräthert. Es wurden 84 % der Theorie iso-Tetrahydromethyljonolallyläther erhalten [Siedepunkt:  $88^{\circ}\text{C}/0,3 \text{ mm}$ ;  $n_{\text{D}}^{20}$ : 1,4702;  $D_{25}^{25}$ : 0,8850; Geruchsbeschreibung: Holz, Ambra, etwas metallisch, Caryophyllen, Patchouli]

Beispiel 19

Zu einer Mischung aus 212 g iso-Tetrahydromethyljonol, 385 g Wasser und 105 g Natriumdichromat wurden innerhalb von 60 Minuten 435 ml 35 gewichtsprozentige Schwefelsäure bei 20 bis  $50^{\circ}\text{C}$  unter Rühren getropft. Nach 30-minütigem Nachrühren bei  $50^{\circ}\text{C}$  wurde die organische Phase abgetrennt, mit 100 ml 5 gewichtsprozentiger Schwefelsäure, zweimal mit je 100 ml Wasser und mit 100 ml 5 gewichtsprozentiger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und anschließend fraktioniert destilliert. Es wurden 183 g (= 87 % der Theorie) iso-Tetrahydromethyljonon erhalten [Siedepunkt:  $83^{\circ}\text{C}/0,5 \text{ mm}$ ;  $n_{\text{D}}^{20}$ : 1,4693;  $D_{25}^{25}$ : 0,9091; Geruchsbeschreibung: Ambra, trocken holzig, Patchouli, leichte Methyljononnote]

Beispiel 20

Die Oxydation von n-Tetrahydromethyljonol wurde nach der in Beispiel 19 beschriebenen Arbeitsweise vorgenommen. Es wurden 185 g (= 88 % der Theorie) n-Tetrahydromethyljonon erhalten [Siedepunkt:  $89^{\circ}\text{C}/0,5 \text{ mm}$ ;  $n_{\text{D}}^{20}$ : 1,4663;  $D_{25}^{25}$ : 0,9033; Geruchsbeschreibung: fruchtig nach Pflaumenmus und Pfirsich, Holz, etwas blumig]

- 19.

Beispiel 21

103 g  $\alpha$ -n-Methyljonon wurden in Gegenwart von 7 g Palladiumkontakt (5 Gewichtsprozent Palladium auf  $\text{Ba CO}_3$ ) in 100 ml Methanol in einem 500 ml-Autoklaven bei 35 - 45°C und einem Druck von 5 Atmosphären bis zur Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff hydriert. Nach dem Abkühlen wurde der Katalysator abgesaugt und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde an einer 30 cm-Füllkörperkolonne, im Vakuum (0,8 mm Hg) fraktioniert destilliert. Dabei wurden 88 g (= 83,9 % der Theorie) n-Tetrahydromethyljonon erhalten  $\overline{\text{Siedepunkt: } 95^\circ\text{C} / 0,8 \text{ mm}}$

Beispiel 22

Die Mischung aus 210 g n-Tetrahydromethyljonon, 106 g Ortho-ameisensäuremethylester, 32 g Methanol und 2,5 ml konzentrierter Salzsäure wurde 16 Stunden unter Ausschluß von Feuchtigkeit gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung mit 10 ml einer 6 n Natriummethylatlösung in Methanol neutralisiert. Das ausgefallene Salz wurde abfiltriert und das Filtrat fraktioniert destilliert. Es wurden 208 g (= 81 % der Theorie) n-Tetrahydromethyljonondimethylketal erhalten  $\overline{\text{Siedepunkt: } 95^\circ\text{C} / 0,5 \text{ mm}}$ ;  $n_D^{20}$ : 1,4629;  $D_{25}^{25}$ : 0,9202; Geruchsbeschreibung: holzig, Iris, Ambra

Beispiel 23

Die Ketalisierung von iso-Tetrahydromethyljonon wurde nach der in Beispiel 22 beschriebenen Arbeitsweise vorgenommen. Es wurden 212 g (= 83 % der Theorie) iso-Tetrahydromethyljonondimethyl-



- 20 -

ketal erhalten.  $\sqrt{\text{Siedepunkt: } 89^{\circ}\text{C}/0,6 \text{ mm; } n_{\text{D}}^{20}: 1,4659;$   
 $D_{25}^{25}: 0,9292;$  Geruchsbeschreibung: Holz, Ambra, etwas blumig]

#### Beispiel 24

Eine Mischung aus 105 g n-Tetrahydromethyljonon, 38 g Äthylen-glykol, 100 ml Benzol und 0,1 g p-Toluolsulfonsäure wurde 3 Stunden am Wasserabscheider erhitzt. Es hatten sich dann 12 ml wässrige Phase abgeschieden. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit 50 ml 10 gewichtsprozentiger Natron-lauge und dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Anschließend wurde das Benzol bei Normaldruck abdestilliert und der Rück-stand fraktioniert destilliert. Es wurden 106 g (= 84 % der Theorie) n-Tetrahydromethyljononäthylenketal erhalten  $\sqrt{\text{Siede-}$   
 $\text{punkt: } 83^{\circ}\text{C}/0,2 \text{ mm; } n_{\text{D}}^{20}: 1,471;$   $D_{25}^{25}: 0,9531;$  Geruchsbeschrei-  
 bung: schwach holzig, etwas fruchtig und Ambra]

#### Beispiel 25

Die Ketalisierung von iso-Tetrahydromethyljonon wurde nach der in Beispiel 24 beschriebenen Arbeitsweise vorgenommen. Es wurden 98 g (= 77 % der Theorie) iso-Tetrahydromethyljonon-äthylenketal erhalten  $\sqrt{\text{Siedepunkt: } 87^{\circ}\text{C}/0,4 \text{ mm; } n_{\text{D}}^{20}: 1,4746;$   
 $D_{25}^{25}: 0,9621;$  Geruchsbeschreibung: leicht fruchtig und etwas  
 holzig]

#### Beispiel 26

#### Herstellung eines Parfümöls

Als Beispiel für die Herstellung eines Parfümöls wird folgende Rezeptur angegeben (Zusammensetzung in Gewichtsteilen):

21.

- 24 Decylaldehyd 1 % in Diäthylphthalat
- 24 Undecylaldehyd 1 % in Diäthylphthalat
- 12 Laurylaldehyd 1 % in Diäthylphthalat
- 90 Benzylacetat
- 150 alpha-Amylzimtaldehyd
- 3 cis-Jasmon
- 145 Geraniol
- 60 Citronellol
- 120 Phenyläthylalkohol
- 45 Linalool
- 90 Linalylacetat
- 60 Ylang-Ylang-Öl
- 6 Vetiveröl
- 6 Eichenmoos absolue
- 6 Vanillin
- 45 Moschus Keton
- 24 Moschus Ambrette
- 60 Cumarin

30 des in Beispiel 4 beschriebenen Gemisches

1000

Durch den Zusatz der 30 Teile des in Beispiel 4 beschriebenen Gemisches erhält das Parfümöl eine abgerundete holzig-veilchenartige Nuance, wie sie ohne den Zusatz des Gemisches von Beispiel 4 nicht erreicht werden kann.

Wurden bei der Herstellung des Parfümöls statt der 30 Teile des in Beispiel 4 beschriebenen Gemisches 30 Teile der in der folgenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen eingesetzt, so wurden Parfümöle mit den ebenfalls in der Tabelle angegebenen Nuancen erhalten.

HR 57

T a b e l l e 1

HR 57

| Verbindung                            | Nuance des Parfümöls   |
|---------------------------------------|--|
| n-Tetrahydromethyljonolmethylläther   | Weich und cremig wirkende, bis in den Nachgeruch haftende holzig-ambraartige Note    |
| iso-Tetrahydromethyljonon             | schöne blumige, veilchenartige, durch eine Holz- und Ambra-Note abgerundete Nuance   |
| n-Tetrahydromethyljonol               | abgerundete Holz-Ambra-Note mit veilchenartiger Nuance                               |
| iso-Tetrahydromethyljonol             | holzig-veilchenartige Note   |
| iso-Tetrahydromethyljonolmethylläther | schöne, bis in den Nachgeruch anhaltende blumig-holzige Note.                        |
| n-Tetrahydromethyljonoläthyläther     | balsamische Holznote mit blumigem Unterton   |
| iso-Tetrahydromethyljonoläthyläther   | holzig-ambraartige Note mit abrundendem Effekt                                       |
| n-Tetrahydromethyljonolpropyläther    | balsamische Holznote mit fruchtigem Unterton   |
| iso-Tetrahydromethyljonolpropyläther  | holzig-ambraartige Note, die den geruchlichen Gesamteindruck weicher erscheinen läßt |
| n-Tetrahydromethyljonolallyläther     | durch feine Holznote abgerundeter Gesamteindruck                                     |
| iso-Tetrahydromethyljonolallyläther   | langhaftende ambraartige Note mit an Patchouli erinnernden Nuancen                   |
| n-Tetrahydromethyljonon               | Ambra-Note mit trockenen holzigen und veilchenartigen Nuancen                        |

22

T a b e l l e 1 Forts.

| Verbindung                             | Nuance des Parfümöls   |
|--|--|
| in Beispiel 3 beschriebenes Gemisch    | cremig und weich wirkende ambraartige Note mit einem an Vetiver erinnernden Unterton |
| n-Tetrahydromethyljonondimethylketal   | schöne, weiche Holz-Ambra-Note mit an Iris erinnernden Nuancen                       |
| iso-Tetrahydromethyljonondimethylketal | holzige Note mit ambraartigem und blumigem Unterton                                  |
| n-Tetrahydromethyljononäthylenketal    | holzige und auch etwas fruchtig wirkende Nuance                                      |
| iso-Tetrahydromethyljononäthylenketal  | abgerundete, holzige Note  |

- 23 -

-24-

Beispiel 27Herstellung einer Tagescreme

Eine mit dem Parfümöl aus Beispiel 26 parfümierte Tagescreme besteht aus den folgenden Bestandteilen (Zusammensetzung in Gewichtsprozenten):

Teil A:

- 12,5 Glycerinmono- und -distearat, enthaltend weniger als 1 % Natriumstearat
- 5,0 Ölsäuredecylester
- 5,0 Paraffinöl
- 2,0 Cetylalkohol
- 0,1 p-Hydroxybenzoesäurepropylester

Teil B:

- 72,0 destilliertes Wasser
- 0,1 p-Hydroxybenzoesäuremethylester
- 3,0 Sorbitol

Teil C:

- 0,3 Parfümöl nach Beispiel 26

Die Tagescreme wurde wie folgt hergestellt:

Teil B: Der p-Hydroxybenzoesäuremethylester wurde bei 90°C in destilliertem Wasser gelöst, Sorbitol hinzugefügt und auf 75°C eingestellt.

&lt;25-

Teil A: Die Komponenten wurden vermischt und auf 75°C erwärmt.

Dann wurde Teil A in Teil B eingerührt und unter Rühren auf 40°C abgekühlt. Anschließend wurde Teil C unter Rühren zugesetzt und unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt.

### Beispiel 28

#### Herstellung einer Seife

100 g Seifenspäne wurden mit 1 g n-Tetrahydromethyljonon so lange gemischt, bis sich der Riechstoff gleichmäßig auf die Seifenmasse verteilt hatte. Die Seifenmasse wurde nach der Homogenisierung zu einem Seifenstück gepreßt.

Die erhaltene Seife zeichnete sich durch eine schöne Ambranote mit trocken-holzigen und veilchenartigen Nuancen aus.

### Beispiel 29

#### Herstellung einer Parfümbase

Als Beispiel für die Herstellung einer Parfümbase wird folgende Rezeptur angegeben (Zusammensetzung in Gewichtsteilen):

|            |   |
|------------|---|
| 180        | Phenyläthylalkohol                                  |
| 180        | Hydroxycitronellal                                  |
| 6          | Heptincarbonsäuremethylester                        |
| 3          | Gamma-Undecalacton                                  |
| 18         | Phenyllessigsäureäthylester 10 % in Diäthylphthalat |
| 60         | Heliotropin   |
| <u>553</u> | n-Tetrahydromethyljonolacetat                       |

1000

HR 57

- 25 -

609824/1056

&lt; 26 -

Durch den Zusatz von 553 Teilen n-Tetrahydromethyljonolacetat wird die an Lindenblüten erinnernde blumige Note balsamischer und strahlender blütig.

Wurden bei der Herstellung der Parfümbase statt der 553 Teile n-Tetrahydromethyljonolacetat 553 Teile der in der folgenden Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen verwendet, so wurden Parfümbasen mit den ebenfalls in der Tabelle angegebenen Nuancen erhalten.

Tabelle 2

| Verbindung                         | Nuance des Parfümöls   |
|------------------------------------|--|
| iso-Tetrahydromethyljonolacetat    | blumige, etwas holzig wirkende Note  |
| n-Tetrahydromethyljonolformiat     | durch eine zusätzliche holzige etwas erdige Nuance schön abgerundete weiche Note |
| iso-Tetrahydromethyljonolformiat   | holzige und blumige, etwas an Veilchen erinnernde Note                           |
| n-Tetrahydromethyljonolpropionat   | abgerundete und strahlende Note  |
| iso-Tetrahydromethyljonolpropionat | etwas holzige Note, die der Base eine balsamischere vollere Wirkung verleiht     |

&lt; 27



- 28 -

Beispiel 30Herstellung eines Raumsprays

Ein mit der Parfümbase aus Beispiel 29 parfümiertes Raumspray kann z.B. wie folgt hergestellt werden:

Eine Aerosol-Dose wurde mit einer Mischung von

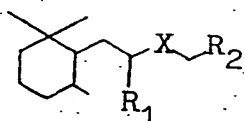
19,8 g Isopropylalkohol und  
0,2 g Parfümbase aus Beispiel 29

gefüllt. Nach dem Verschließen der Aerosol-Dose wurden über das Ventil 80 g Difluor-dichlormethan aufgepreßt.

-29.

Patentansprüche

## 1. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel



in welcher

$R_1$  und  $R_2$  verschieden sind und Wasserstoff oder den Methylrest bedeuten und

X für die Gruppen  $\text{>C=O}$ ,  $\text{>C(OCH}_3)_2$ ,  $\text{>C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix}$  oder die Gruppe  $\text{>CHR}_3$  steht, in der  $R_3$  den Hydroxy-, Methoxy-, Äthoxy-, n-Propoxy-, Allyloxy-, den Formiat-, Acetat- oder Propionat-Rest bedeutet

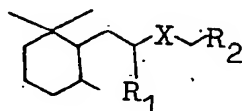
als Riechstoffe zur Herstellung von Parfümkompositionen und parfümierten Produkten.

## 2. Verwendung gemäß Anspruch 1 von Verbindungen der in Anspruch 1 angegebenen Formel, in der

$R_1$  und  $R_2$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und

X für die  $\text{>C=O}$  - oder die  $\text{>CHR}_3$ -Gruppe steht, in der  $R_3$  den Hydroxy-, Methoxy- oder Acetat-Rest bedeutet.

## 3. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel



&lt; 30.

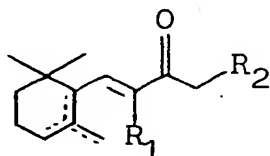
in der

$R_1$  und  $R_2$  verschieden sind und Wasserstoff oder den Methylrest bedeuten und

X für die Gruppen  $\text{>C=O}$ ,  $\text{>C(OCH}_3)_2$ ,  $\text{>C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix}$

oder die Gruppe  $\text{>CHR}_3$  steht, in der  $R_3$  den Hydroxy-, Methoxy-, Äthoxy-, n-Propoxy-, Allyloxy-, den Formiat-, Acetat- oder Propionat-Rest bedeutet,

dadurch gekennzeichnet, daß man Methyljonone der Formel

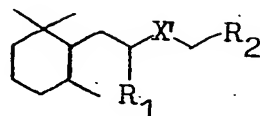


in der  $R_1$  und  $R_2$  die vorstehend angegebene Bedeutung haben und die gestrichelten Linien eine endo- oder exocyclische Doppelbindung bedeuten, mit Wasserstoff in Gegenwart von Raney-Nickel und Kupferchromit, gegebenenfalls in einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittel zum entsprechenden gesättigten Alkohol hydriert und diesen Alkohol gegebenenfalls alkyliert oder acyliert oder zur Carbonylverbindung oxydiert und diese Carbonylverbindung gegebenenfalls ketalisiert.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß Raney-Nickel und Kupferchromit im Verhältnis 3 : 1 bis 1 : 3 eingesetzt werden.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß Raney-Nickel und Kupferchromit im Verhältnis 2 : 1 bis 1 : 1 eingesetzt werden.

6. Verbindungen der allgemeinen Formel:

2455761



in der

$R_1$  und  $R_2$  verschieden sind und Wasserstoff oder den Methylrest bedeuten und

$X'$  für die Gruppen  $>C(OCH_3)_2$ ,

$>C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix}$  oder die Gruppe  $>CHR_3'$  steht, in der  $R_3'$  den

Methoxy-, den Äthoxy-, den n-Propoxy-, den Allyloxy-, den Formiat-, den Acetat- oder den Propionatrest bedeutet.

7. Verbindungen gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß  $R_1$  und  $R_2$  die in Anspruch 6 angegebene Bedeutung haben und  $X'$  für die Gruppe  $>CHR_3'$  steht, in der  $R_3'$  den Methoxy- oder den Acetatrest bedeutet.

HR 57

- 31 -

509824/1056